

ALGUNOS PROBLEMAS FUNDAMENTALES SOBRE LA COMBUSTION DE OXIDANTES LIQUIDOS EN HIDROGENO

Por Carlos SANCHEZ TARIFA
y Pedro PEREZ DEL NOTARIO
Dres. Ingenieros Aeronáuticos

Este trabajo fue presentado en el XVII Internacional Astronautics Federation Congress. La investigación presentada en este trabajo ha sido desarrollada en el Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, patrocinada por la Air Force Office of Scientific Research bajo el contrato AF-EOAR 66-42 a través de la European Office of Aerospace Research (OAR) de la Fuerza Aérea de los Estados Unidos.

1. Introducción.

El hidrógeno es el combustible de alta energía más importante en la tecnología de los motores cohete. Motores cohete hidrógeno/oxígeno ya están siendo empleados y otros sistemas de propulsores líquidos que utilizan el hidrógeno con diversos oxidantes, se encuentran en avanzado estado de desarrollo.

El hidrógeno posee unas características físico-químicas muy particulares. Su presión crítica es desusadamente baja, del orden de las 12 atmósferas, con el resultado de que es inyectado en las cámaras de combustión de los motores cohete en condiciones supercríticas. Con presiones superiores al valor crítico la tensión superficial se anula y, por consiguiente, no se pueden formar gotas en el interior de la cámara de combustión, comportándose el hidrógeno como un fluido homogéneo.

Por otra parte, la mayoría de los oxidantes tienen presiones críticas superiores a las normales de trabajo del propulsante líquido de los motores cohete. Por consiguiente, el proceso básico en la cámara de combustión de un motor cohete es la combustión de un chorro de gotas de oxidante en atmósfera de hidrógeno.

El objeto de este trabajo es el estudio del proceso de la combustión básica de gotas aisladas de un oxidante en atmósfera de hidrógeno en reposo.

Existe abundante literatura sobre la combustión de gotas (por ejemplo, las ref. 1, 2, 3 y 4). La mayor parte de los estudios se refieren al caso de gotas de combustibles ardiendo en aire. Algunos de ellos consideran combustibles más exóticos de alta energía y hay sólo unos pocos trabajos sobre gotas de monopropulsores.

Por otra parte, no se han desarrollado estudios teóricos ni experimentales sobre la combustión de gotas de oxidantes en hidrógeno. La pequeña densidad y reducido peso molecular del hidrógeno producen unas condiciones de difusión especialmente críticas y la suposición de utilizar valores medios para los coe-

ficientes de transporte despreciando la composición de la mezcla, lo cual se admite normalmente en los estudios de combustión, puede introducir errores importantes para el caso de hidrógeno según se demuestra en este trabajo.

Algunos resultados sobre la combustión de ácido nítrico y bromo fueron presentados por nosotros en las referencias 4 y 5. Estos estudios han sido completados y se ha incluido también la combustión de gotas de oxígeno.

El bromo se seleccionó porque la cinética química de la reacción $H_2-B_{7,2}$ es conocida, lo que permite una excelente oportunidad para el estudio de la influencia de la cinética química sobre la combustión de gotas.

Se seleccionó el ácido nítrico por ser este oxidante líquido particularmente apropiado para llevar a cabo estudios experimentales, y, finalmente, se seleccionó el oxígeno a causa de su elevado interés técnico. Este último estudio es la aplicación de un estudio general sobre la llama de difusión hidrógeno-oxígeno con simetría esférica, mostrada en las referencias 6 y 7.

2. Modelo del proceso.

Se estudia la combustión de gotas de oxidante en atmósfera de hidrógeno bajo las siguientes hipótesis.

1.º *Simetría esférica.* — Por consiguiente, se desprecian los efectos de convección natural, siempre pequeños en una atmósfera de hidrógeno.

2.º *Régimen estacionario.* — Se despreciará la velocidad de recesión de la superficie de la gota, comparada con las velocidades de difusión de las especies químicas, así como también se prescinde del calor y tiempo requeridos para elevar la temperatura de la gota hasta la de su temperatura de ebullición.

3.º *Presión constante,* puesto que prácticamente no varía en este tipo de procesos.

4.º *Se considerarán únicamente tres especies químicas: hidrógeno, oxidante y productos de reacción.* — La influencia de los radicales solamente aparecerá en la cinética química del proceso.

5.º *Se considerará una velocidad de reacción global para tener en cuenta la cinética química del proceso.* Esta velocidad de reacción puede obtenerse del modelo completo de reacción química del proceso de combustión.

6.º *Se supondrá una variación lineal de la densidad y conductividad térmica del gas en función de la composición de la mezcla.*

3. Ecuaciones fundamentales.

Las ecuaciones fundamentales del proceso se expresarán en función de las variables adimensionales:

$$x = \frac{c_p^0}{M_1} \frac{1}{4\pi\bar{\lambda}} \frac{\dot{m}}{r}; \quad [1]$$

$$\theta = \frac{c_p^0}{q_r^0} (T - T_0), \quad [2]$$

y se supondrá una reacción de combustión global de la forma:

$$\nu_1 M_1 + \nu_2 M_2 = \nu_3 M_3. \quad [3]$$

Bajo dichas hipótesis y en función de x y θ las ecuaciones fundamentales se expresan en la forma:

a) *Continuidad*

$$\frac{d\epsilon_i}{dx} = - \frac{c_p^0}{M_1\bar{\lambda}} \frac{x_s^2 r_s^2}{x^4} w_i, \quad [4]$$

que expresa la conservación de la masa de cada especie química i .

b) *Energía.*

$$(\varepsilon_1 - 1) \frac{\nu_3}{\nu_1} + \theta \left[1 + \frac{\nu_1 + \nu_2 - \nu_3}{\nu_1} (\varepsilon_1 - 1) \right] + \frac{\lambda}{\lambda} \frac{d\theta}{dx} + \theta_0 = 0. \quad [5]$$

Esta ecuación expresa que la suma de los flujos de calor y entalpía es constante. Esta constante se ha obtenido expresando que en la superficie de la gota el calor recibido por la misma se utiliza en la evaporación del líquido.

En dicha ecuación el parámetro θ_0 es:

$$\theta_0 = \frac{q_l^0}{q_r^0} + \frac{c_p^0 (T_s - T_0)}{q_r^0}. \quad [6]$$

El calor de reacción normalizado q_r^0 viene dado por:

$$q_r^0 = \frac{1}{\nu_3} (\nu_1 h_{1,0}^0 + \nu_2 h_{2,0}^0 - \nu_3 h_{3,0}^0). \quad [7]$$

d) *Difusión.*

Suponiendo que solamente exista difusión por concentración resulta:

$$\sum_j \left[\frac{Y_j}{M_j} \frac{\bar{\rho}_{ij}}{\rho} L_{ij} + \frac{1}{Y_i} \frac{dY_i}{dx} - \frac{1}{Y_j} \frac{dY_j}{dx} \right] = 0, \quad [8]$$

en la que L_{ij} es el número de Lewis-Semenov, expresado en la forma:

$$L_{ij} = \frac{M_i \bar{\lambda}}{c_p^0 \bar{\rho}_{ij} D_{ij}}. \quad [9]$$

e) *Condiciones de contorno.*

Las condiciones de contorno son las siguientes:

En la superficie de la gota:

$$x = x_s \left[\begin{array}{l} \theta = \theta_s \\ \varepsilon_{1s} = 1 * \varepsilon_{2s} = \varepsilon_{3s} = 0 \end{array} \right] \quad [10]$$

En el infinito:

$$x = 0 \left[\begin{array}{l} \theta = \theta_\infty \\ Y_{1\infty} = 0 * \varepsilon_{1\infty} = 0 \\ Y_2 = Y_{2\infty} * Y_3 = Y_{3\infty} \end{array} \right] \quad [11]$$

4. Solución del sistema.

Se resolverá el problema, en primer lugar, admitiendo una velocidad de reacción infinita, lo cual es equivalente a suponer una zona de reacción de espesor cero.

Esta es la ya conocida hipótesis de Burke y Schuman para el estudio de las llamas de difusión comprobándose que proporciona una buena aproximación en los procesos de combustión de gotas siempre que éstas no sean excesivamente pequeñas o la presión demasiado baja.

En este caso en que el hidrógeno es la atmósfera reactante con un peso molecular mucho menor que el de la gota oxidante, se consideró que la influencia de la composición de la mezcla sobre el valor de la

densidad y conductividad térmica podría ser de una gran importancia. Por consiguiente, se tomaron variaciones lineales de la densidad y conductividad térmica en función de la fracción másica de los productos de combustión, en la forma:

$$\frac{\rho}{\rho_{ij}} = a_{i3} + b_{i3} Y_3 \quad [12]$$

$$\frac{\lambda}{\lambda_i} = c_{i3} + g_{i3} Y_3 \quad [13]$$

Con la hipótesis de Burke-Schuman el problema tiene una solución analítica exacta:
La fracción másica y la temperatura vienen dadas por:

Zona $0 \leq x \leq x^*$

$$\frac{\varepsilon_{3\infty} - Y_{3\infty}}{\varepsilon_{3\infty} - Y_3} = \exp \left[\frac{L_{23} x - b_{23} (Y_{3\infty} - Y_3)}{b_{23} \varepsilon_{3\infty} + a_{23}} \right]; \quad [14]$$

$$\left[\frac{\nu_3 - \nu_1 \theta_0 - (\nu_3 - \nu_2) \theta}{\nu_3 - \nu_1 \theta_0 - (\nu_3 - \nu_2) \theta_{\infty}} \right]^{\nu_1/\nu_3 - \nu_2} = \left[\frac{\varepsilon_{3\infty} - Y_3}{\varepsilon_{3\infty} - Y_{3\infty}} \frac{c_{23} + g_{23} Y_{3\infty}}{c_{23} + g_{23} Y_3} \right]^{\frac{a_{23} + b_{23} \varepsilon_{3\infty}}{L_{23} (c_{23} + g_{23} \varepsilon_{3\infty})}} \left[\frac{c_{23} + g_{23} Y_3}{c_{23} + g_{23} Y_{3\infty}} \right]^{\frac{b_{23}/R_{23} L_{23}}{b_{23}/R_{23} L_{23}}}. \quad [15]$$

Zona $x^* \leq x \leq x_s$

$$\frac{Y_{3s}}{Y_3} = \exp \left[\frac{L_{13} (x - x_s) - \varepsilon_{13} (Y_{3s} - Y_3)}{a_{13}} \right]; \quad [16]$$

$$\frac{\theta + \theta_0}{\theta_s + \theta_0} = \left[\frac{Y_3}{Y_{3s}} \right]^{\frac{a_{13}}{c_{13} L_{13}}} \times \frac{c_{13} + g_{13} Y_3}{c_{13} + g_{13} Y_{3s}} \frac{\frac{b_{13}}{g_{13} L_{13}} - \frac{a_{13}}{c_{13} L_{13}}}{\frac{b_{13}}{g_{13} L_{13}} - \frac{a_{13}}{c_{13} L_{13}}}. \quad [17]$$

La velocidad adimensional de combustión x_s :

$$x_s = \frac{c_p^0}{M_1} \frac{1}{4 \pi \lambda} \frac{\dot{m}}{r_s}, \quad [18]$$

se obtiene expresando en las ecuaciones anteriores que para $x = x_s$ es, $\theta = \theta_s$.

La posición del frente de llama $x = x^*$ y temperatura máxima θ^* se obtienen mediante la condición de que para $x = x^*$ es $Y_3 = 1$.

Del valor de x_s se obtiene la constante de evaporación k , igual a la pendiente de la curva $r_s^2 = f(t)$, por medio de la expresión

$$k = - \frac{d r_s^2}{d t} = - \frac{\dot{m}}{4 \pi \rho_l}. \quad [19]$$

5. Resultados teóricos para una velocidad de reacción infinita.

Los resultados teóricos de la velocidad de combustión adimensional x_s , constante de evaporación k y relación del radio de la gota/radio de la llama r^*/r_s se obtuvieron para gotas de ácido nítrico, bromo y oxígeno admitiendo una velocidad de reacción infinita.

Los resultados se muestran en la Tabla núm. 1, en la cual se incluyen también a título comparativo resultados correspondientes a la combustión de gotas de hidrocarburos en aire, así como algunas otras combinaciones propulsantes representativas.

Como puede verse, la combustión en hidrógeno es considerablemente más rápida y la llama se halla mucho más próxima a la superficie de la gota que en otras combinaciones propulsantes.

Se representa también en la Tabla la influencia, verdaderamente importante para el caso de combus-

tión de gotas de oxígeno en hidrógeno, de considerar constantes o variables los valores de la densidad del gas y coeficientes de transporte en función de la composición de la mezcla.

TABLA N.º 1. — Velocidad de combustión, constantes de evaporación y relación del radio de la llama al de la gota.

	Velocidad de combustión adimensional $x_s \sim \frac{\dot{m}}{r_s}$	Constantes de evaporación $k_s = -\frac{dr_s^2}{dt}$, cm. ² /seg.	Relación radio gota/radio llama r^x/r_s
Gotas de oxígeno en hidrógeno (coeficientes de transporte constantes)	4,00	$3,27 \times 10^{-3}$	2,10
Gotas de oxígeno en hidrógeno (coeficientes de transporte variables)	2,80	$5,79 \times 10^{-3}$	1,78
Gotas de ácido nítrico en hidrógeno (teórico)	1,02	$4,4 \times 10^{-3}$	1,53
Gotas de ácido nítrico en hidrógeno (experimental)		$6,5 \times 10^{-3}$	1,30 (promedio)
Gotas de bromo en hidrógeno (teórico)	13,2	$12,6 \times 10^{-3}$	1,095
N-heptano en aire (experimental)		$2,7 \times 10^{-3} *$	3,10
Benceno en aire (experimental)		$2,50 \times 10^{-3} *$	3,0
Alcohol etílico en aire (experimental)		$1,98 \times 10^{-3} *$	3,5
Hidracina en hidrógeno (experimental $T_\infty = 920^\circ$ C.)		$1,70 \times 10^{-3} *$	$\approx 5,0*$
Hidracina en nitrógeno (experimental, $T_\infty = 700^\circ$ C.)		$2,70 \times 10^{-3} *$	$\approx 6,0*$

Datos tomados de resultados experimentales realizados en el INTA.

6. Velocidad de reacción finita.

Los sistemas de ecuaciones diferenciales [4], [5] y [8] se resolvieron para el caso velocidad de reacción finita utilizando el método analítico aproximado descrito en las ref. 4 y 5.

Para la aplicación de este método se precisa una velocidad de reacción global, no pudiendo, por consiguiente, utilizarse en los casos de ácido nítrico y oxígeno para los cuales no se disponía de tal velocidad de reacción.

Para la reacción bromo-hidrógeno se adoptó el modelo de reacción de Campbell y Hirschtelder, del cual se obtiene la velocidad de reacción global (ver ref. 5).

Los resultados se obtuvieron en función del producto adimensional de la presión multiplicada por el radio de la gota, en la forma:

$$x_s = \varphi(\Omega^{1/2} p^{3/4} r_s); \quad [20]$$

$$\frac{x_s}{x^x} = \frac{r^*}{r_j} = \psi(\Omega^{1/2} p^{3/4} r_s), \quad [21]$$

en la que el parámetro Ω viene dado por

$$\Omega = 1.8816 \times 10^9 M_3 (M_2/M_1)^2 (R T_f)^{-3/2} \bar{c}_p \bar{\lambda}^{-1}. \quad [22]$$

Los valores de λ , y t^*/t_s , se representan en las figuras 1 y 2, en las cuales tambien se incluyen los de las gotas de acido nitrico y oxigeno para el caso de una velocidad de reaccion infinita

Los resultados muestran que para el caso del bromo, la combustion de gotas no existe por debajo de un valor minimo de la presion o del radio de la gota () Asimismo se puede observar que los resultados por encima de este valor tienden rapidamente hacia los que se han obtenido, suponiendo una velocidad de reaccion infinita

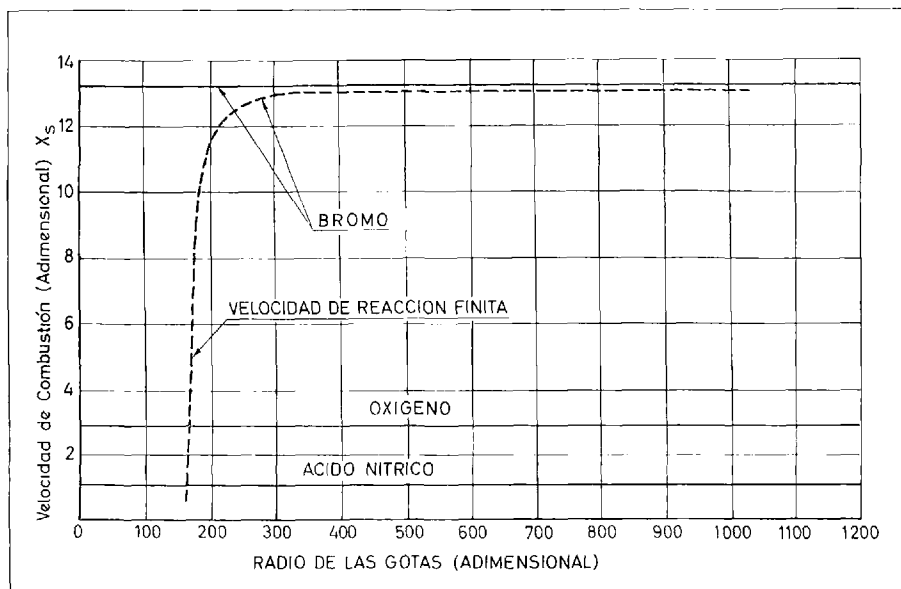


Fig 1 — Velocidad de combustion en hidrogeno del bromo oxígeno y ácido nítrico

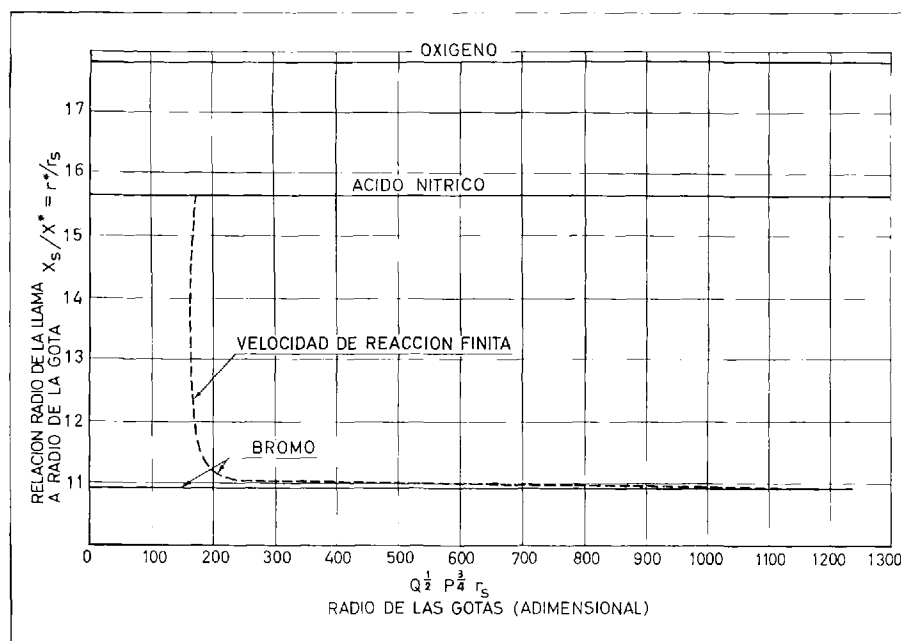


Fig 2. — Relacion del radio de la llama al radio de la gota para el oxígeno, el bromo y ácido nítrico

(*) Esta conclusion se establecio en la ref 4 de un modo general para combustion de gotas considerando cinetica quimica finita

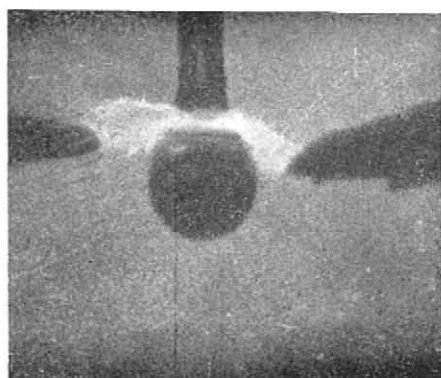
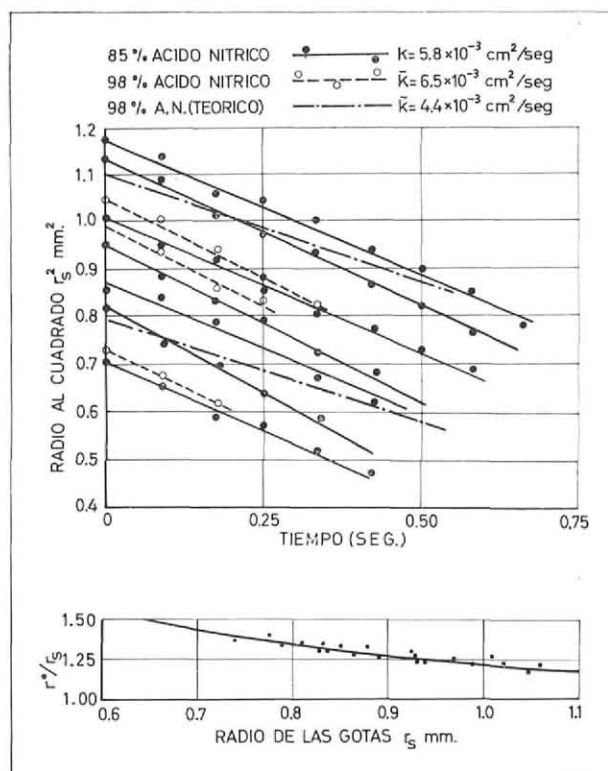
Fig. 3. — Datos experimentales de la combustión de gotas de ácido nítrico en la atmósfera de hidrógeno.

7. Resultados experimentales.

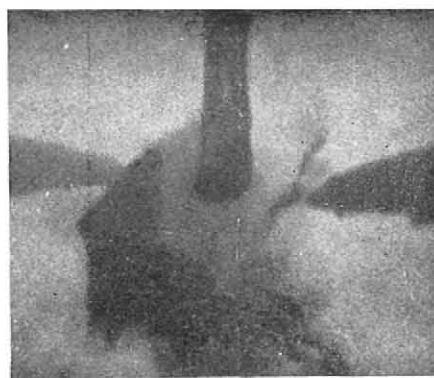
Los resultados experimentales se obtuvieron observando la combustión de gotas suspendidas de una delgada fibra de cuarzo en una cámara llena de hidrógeno. Se tomaron datos fotográficos del diámetro de las gotas y de la llama en función del tiempo para diferentes valores de la presión.

Estos estudios experimentales, únicamente fueron realizados para las gotas de ácido nítrico y bromo, a causa de que no fue posible realizar este trabajo experimental con gotas de oxígeno.

Los resultados experimentales para las gotas de ácido nítrico se representan en las figuras 3, y los



Ignición, $t = 0$



Combustión explosiva $t = 1/50 \text{ seg}$

Fig. 4. — Gota de bromo ardiendo en atmósfera de hidrógeno. $p = 5,5 \text{ atm}$.

resultados teóricos en la tabla núm 1, en la que puede comprobarse que ambos resultados concuerdan razonablemente.

Según se muestra en la fotografía de la figura 4, obtenida con una máquina cinematográfica de alta velocidad, la combustión de gotas de bromo en el hidrógeno es de tipo explosivo. Un tipo de combustión similar se ha observado algunas veces en partículas de metal, no existiendo hasta el momento una explicación clara de este fenómeno.

En nuestro caso, y debido a este tipo de combustión explosiva, la comparación entre los resultados teóricos y experimentales no pudo llevarse a efecto.

8. Conclusiones.

- a) El proceso de la combustión de oxidantes líquidos con hidrógeno acontece como la combustión de un chorro de gotas de oxidante en una atmósfera homogénea de hidrógeno.
- b) La combustión de gotas oxidantes en hidrógeno es mucho más rápida que la combustión de gotas de la mayor parte de las combinaciones usuales de propulsantes.
- c) La llama de hidrógeno-oxígeno se sitúa muy próxima a la superficie de la gota oxidante.
- d) Cuando se calcula la combustión de oxidantes líquidos en hidrógeno es importante tener en cuenta la variación de la densidad del gas y coeficientes de transporte en función de la composición de la mezcla.

Lista de los principales símbolos

c_p^0 = calor molar a presión constante (constante).	w_i = velocidad de reacción.
D_{ij} = coeficiente de difusión.	x = coordenada adimensional.
\dot{m} = gasto másico.	Y_i = fracción de masa de la especie i .
M = peso molecular.	ε_i = fracción del flujo de la especie i .
p = presión.	$\bar{\lambda}$ = valor medio de la conductividad térmica.
q_l^0 = calor molar de evaporación del oxidante.	ν_i = coeficientes estequiométricos.
q_r^0 = calor molar de reacción.	$\bar{\rho}_{ij}$ = valor medio de densidad de las especies $i-j$.
r = radio.	θ = temperatura adimensional.

SUBINDICES

- 1, 2, 3, = oxidante, hidrógeno y productos de reacción, respectivamente.
- s = en la superficie de la gota.

REFERENCIAS

1. GODSAVE, G. A. E.: *Studies of the Combustion of Drops in a Fuel Spray*. Fourth Symposium (International) on Combustion, 1963.
2. LORELL, J.; WISE, H., and CARR, R. S.: *Steady State Burning of a Liquid Droplet with Finite Reaction Kinetics*. Proceeding of the Gas Dynamic Symposium on Aerothermochemistry, Evaston III, 1956.
3. SÁNCHEZ TARIFA, C. and PÉREZ DEL NOTARIO, P.: *A Theoretical Investigation on the Combustion of Liquid Bipropellant Droplets*. Instituto Nacional de Técnica Aeronáutica, Madrid, Spain, 1960. ARDC Contract No. AF 61 (052)-221 AFOSR TN-59-975.
4. SÁNCHEZ TARIFA, C.; PÉREZ DEL NOTARIO, P., and GARCÍA MORENO, F.: *Combustion of Liquid Monopropellants and Bipropellants in Droplets*. Eight. Symposium (International) on Combustion, 1960.
5. ——— *Combustion of Bromine and Nitric Acid Droplets in a Hydrogen Atmosphere*. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Madrid, Spain, 1961. EOAR Contract AF 61 (052) 221, AFOSR TN-62-25.
6. PÉREZ DEL NOTARIO, P. and SÁNCHEZ TARIFA, C.: *On the Structure of Premixed and Diffusion Laminar Spherico-Symmetrical Flames*. Ninth Symposium (International) on Combustion, 1962.
7. SÁNCHEZ TARIFA, C.: *Hybrid Combustion and Flame Structures*. Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial, Madrid, Spain, 1966, EOAR Contrate 61-70. Report final.